

⑤1

Int. Cl. 2:

C 07 C 79/36

C 07 C 76/02

①9 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 28 05 402 A 1

⑪

Offenlegungsschrift

28 05 402

⑫

Aktenzeichen:

P 28 05 402.6

⑬

Anmeldetag:

9. 2. 78

⑭

Offenlegungstag:

16. 8. 79

⑳

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

㉔

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd

㉖

Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen

㉗

Erfinder:

Hagedorn, Ferdinand, Dipl.-Chem. Dr.; Imre, Laszlo, Dr.;
5090 Leverkusen; Wedemeyer, Karlfried, Dipl.-Chem. Dr., 5000 Köln

DE 28 05 402 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man o-Nitrostyrol gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels mit molekularem Sauerstoff oxidiert und das Oxidationsprodukt thermisch spaltet.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die thermische Spaltung des Oxydationsproduktes in Gegenwart eines Verdünnungsmittels vornimmt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart eines Katalysatoren arbeitet.
4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Verbindungen der Übergangselemente der ersten, zweiten und dritten Übergangsreihe und/oder der Actiniden verwendet.
15
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Verbindungen der Elemente Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink; Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium,
20 Silber und Cadmium; Cer, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold und Uran verwendet.

2805402

- 2A -

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
daß man in Gegenwart von Initiator-Radikale bildenden
Verbindungen oxidiert.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
daß man bei Temperaturen von etwa 0 bis etwa 300°C
arbeitet.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet,
daß man im Temperaturbereich von etwa 0 bis 100°C
o-Nitrostyrol mit molekularem Sauerstoff oxidiert und
anschließend im Temperaturbereich von etwa 100 bis
300°C das Oxidationsprodukt in Gegenwart eines Ver-
dünnungsmittels thermisch spaltet.

909833/0090

2805402

3

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Mn/AB : 8. FEB. 1978

Verfahren zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von o-Nitrobenzaldehyd durch Oxidation von o-Nitrostyrol.

Die Oxidation von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen mit Ozon unter Bildung zweier Carbonylfunktionen, die
5 sogenannte Ozonspaltung, ist ein bekanntes Verfahren (Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/1, 1954, Seiten 333 bis 345).

Weiter ist zur oxidativen Aufspaltung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen die Umsetzung mit "Singulett-Sauerstoff" bekannt (Chemical Reviews, Band 71 (1971)
10 Seiten 422 bis 424); doch ist dieses Verfahren technisch nicht durchführbar und hat nur wissenschaftliche Bedeutung.

ORIGINAL INSPECTED

Le A 18 697

909833/0090

Es wurde ein Verfahren zur Herstellung von O-Nitrobenzaldehyd gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man o-Nitrostyrol mit molekularem Sauerstoff, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels
5 oxidiert und das Oxidationsprodukt thermisch spaltet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Normaldruck, vermindertem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden; im allgemeinen wird es im Druckbereich von 0,2 bis 200 bar durchgeführt. Vorteilhaft wird im Druckbereich
10 von 1 bis 150 bar, insbesondere von 10 bis 100 bar, gearbeitet.

Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Verfahren im Temperaturbereich von 0 bis etwa 300°C durchgeführt werden; vorteilhaft wird im Temperaturbereich von etwa
15 20 bis etwa 170°C, insbesondere zwischen 50 und 100°C oxidiert.

Wird die Oxydationstemperatur in dem erfindungsgemäßen Verfahren hoch genug, beispielsweise über 100°C gewählt, so kann als Oxydationsprodukt direkt der gewünschte
20 o-Nitrobenzaldehyd erhalten werden.

Wird jedoch die Oxydation nicht bei einer genügend hohen Temperatur durchgeführt, beispielsweise unter 100°C, so erhält man als Oxydationsprodukt nicht das gewünschte Endprodukt sondern ein o-Nitrostyrolperoxid

als Oxydationsprodukt, aus dem erst durch die erfindungsgemäße thermische Zersetzung der o-Nitrobenzaldehyd gebildet wird.

5 Die thermische Zersetzung kann man vorteilhaft entweder in Gegenwart von nichtumgesetztem o-Nitrostyrol oder in Gegenwart von einem inerten Verdünnungsmittel im Temperaturbereich von etwa 100 bis 300°C durchführen.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch in Gegenwart eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösungsmittel können die als Lösungsmittel bekannten Verbindungen Verwendung finden, die unter den Reaktionsbedingungen gegen Sauerstoff weitgehend inert sind. Beispielsweise seien aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe genannt wie n-Octan, Cyclohexan, Erdölfraktionen wie Petroläther und Benzine verschiedener Siedebereiche, Benzol, Toluol, Xylol, Äthylbenzol, Cumol; Alkohole wie Butanol, Amylalkohol; Chlorkohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol; Säuren und Ester wie Essigsäure, Propylenglykoldiacetat, Phthalsäurediester; aber auch Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril.

20 Da aber o-Nitrostyrol im Bereich der Reaktionstemperatur eine Flüssigkeit ist, kann man vorteilhaft ohne Lösungsmittel arbeiten.

25 Wird jedoch ein Lösungsmittel verwendet, so kann die Konzentration des o-Nitrostyrols in der Lösung in weiten Grenzen variiert werden. Vorteilhaft kann man in diesem Fall die Konzentration möglichst hoch wählen, z.B.

- 4 -
6

über 20, bevorzugt über 70 Gew.-% o-Nitrostyrol einsetzen.

5 Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, daß das zu oxydierende o-Nitrostyrol gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst in flüssiger Phase vorliegt und molekularer Sauerstoff gasförmig zugeführt wird.

10 Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, die Oxidation in Gegenwart von Katalysatoren und/oder Initiator-Radikale bildenden Verbindungen durchzuführen.

15 Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren Verbindungen der Übergangselemente der ersten, zweiten und dritten Übergangsreihe sowie der Actiniden in Betracht, nämlich Scandium, Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink; Yttrium, Zirkon, Niob, Molybdän, Technetium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber und Cadmium; Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, 20 Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Lutetium, Hafnium, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin, Gold und Quecksilber; Actinium, Thorium, Protactinium und Uran

25 (Holleman - Wieberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie 71. bis 80. Auflage, 1971, Seite 672 bis 680).

Besonders bevorzugt werden Verbindungen der nachstehend genannten Elemente als Katalysator verwendet:

Titan, Vanadium, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink;

- 5 Molybdän, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Silber und Cadmium; Cer, Tantal, Wolfram, Rhenium, Osmium, Iridium, Platin und Gold; Uran.

- 10 Als Verbindungen der vorgenannten Übergangselemente, in denen sowohl nur eines als auch zwei oder mehr dieser Elemente enthalten sein können, seien beispielsweise genannt:

- 15 Salze anorganischer Säuren, wie der Halogenwasserstoffsäuren, insbesondere Chloride und Bromide, Säuren des Stickstoffs, Schwefels und Phosphors, insbesondere Nitrate, Sulfate und Phosphate, aber auch anderer anorganischer Säuren, wie die Borsäure; beispielsweise seien folgende Salze genannt: Kupfer-(II)-chlorid, Kobalt(II)-bromid, Uranylsulfat, Eisen(III)-phosphat, Mangan(II)-borat, Silbernitrat,

- 20 Salze aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und aromatischer Carbonsäuren, bevorzugt mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen wie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Heptan-3-carbonsäure (2-äthylhexansäure), Stearinsäure, der Naphthensäure und der Benzoesäure;
- 25 beispielsweise seien genannt: Uranylacetat, Kobalt(II)-äthylhexanat, Palladium(II)-acetat, Mangan(II)-2-

äthylhexanat, Molybdänyl-2-äthylhexanat, Eisen(III)-
2-äthylhexanat, Vanadyl-2-äthylhexanat, Kobalt-
(II)-naphthenat, Kobalt(II)-benzoat,

5 Komplexsalze der genannten Elemente, die das Element
als Zentralatom des Kations mit üblichen Liganden
wie Ammoniak, Kohlenmonoxid, Triphenylphosphin oder
Äthylendiamin und übliche Anionen wie Chlorid, Bromid,
Sulfat, Nitrit, Cyanid oder Rhodanid enthalten;
beispielsweise seien genannt: Carbonyl-bis(triphenyl-
10 phosphin)-iridium(I)-chlorid, Bis-(triphenylphosphin)-
kobalt(II)-bromid, Tris-(triphenylphosphin)-rhodium
(I)-chlorid, Tetraminkupfer(II)-sulfat, Tris-(äthylen-
diamin)-kobalt(III)-chlorid, Nickelhexacyano-ferrat(II)
oder Nickel-hexacyano-ferrat (III), Ammoniumtetra-
15 rhodano-diamin-chromat(III), Ammonium-tetranitro-diamin-
kobaltat(III) und Trichloro-triamin-platin(IV)-chlorid,

Komplexverbindungen der genannten Elemente vom Typus
der Carbonyle, Acetylacetonate, Phthalocyanine,
Triphenylphosphine,
20 beispielsweise seien genannt: Nickeltetracarbonyl,
Vanadium(IV)-oxid-acetylacetonat, Mangan(II)-acetyl-
acetonat, Mangan(III)-acetylacetonat, Eisen(II)-acetyl-
acetonat, Eisen(III)-acetylacetonat, Kobalt(II)-acetyl-
acetonat, Kobalt(III)-acetylacetonat, Nickel(II)-acetyl-
25 acetonat, Kupfer(II)-acetylacetonat, Molybdänyl-acetyl-
acetonat, Chrom(III)-acetylacetonat, Cer(III)-acetyl-
acetonat, Kupferphthalocyanin,

Alkoholate aliphatischer, cycloaliphatischer, arali-
phatischer und aromatischer Alkohole wie Methanol,
Äthanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, tert.-Butylal-
kohol, Hexanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol; beispiels-
5 weise seien genannt Eisen(III)-tert.-butylat, Nickel(II)-
isopropylat, Kobalt(II)-benzylat.

Selbstverständlich können auch Gemische der verschiedenen
vorgenannten Katalysatoren verwendet werden.

Die Konzentration des Katalysators im Reaktionsgemisch
10 kann nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen
variiert werden. Sie kann beispielsweise von 1 bis 2000 ppm,
bevorzugt von 1 bis 500 und insbesondere von 5 bis
100 ppm betragen. Dabei sind die Konzentrationen be-
zogen auf die Menge des Übergangselementes im Reaktions-
15 gemisch.

In dieser Variante wird das erfindungsgemäße Verfahren so
durchgeführt, daß man den gewählten Katalysator in der
entsprechenden Menge dem zu oxydierenden o-Nitrostyrol,
das gegebenenfalls in einem Lösungsmittel gelöst vorliegt,
20 zufügt und Sauerstoff gasförmig zuführt.

Es ist nicht notwendig, reinen Sauerstoff zu verwenden,
er kann auch als Gemisch mit einem oder mehreren Inert-
gasen wie Stickstoff, Argon, Kohlenmonoxyd, Kohlendioxyd
oder Wasserdampf vorliegen oder in Form sauerstoff-
25 haltiger Gase wie Luft eingesetzt werden.

Die Reaktionszeit kann im erfindungsgemäßen Verfahren in weiten Grenzen variiert werden. Sie kann beispielsweise 0,1 bis 20, vorzugsweise 0,25 bis 10 Stunden, betragen.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann es vorteilhaft sein, Sauerstoff oder das Sauerstoff
10 enthaltene Gasgemisch mit den in flüssiger Phase vorliegenden o-Nitrostyrol und gegebenenfalls Katalysatoren durch feine Verteilung in engen Kontakt zu bringen.

Dabei kann das erfindungsgemäße Verfahren diskontinuierlich in einfachster Weise in einem Rührautoklaven unter entsprechendem Sauerstoffdruck durchgeführt werden.

Im allgemeinen ist es jedoch vorteilhafter, auch bei an
20 sich diskontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens Sauerstoff kontinuierlich in die flüssige Phase einzuleiten.

Bekanntlich kann die Gasverteilung in Flüssigkeiten auf verschiedene Weise in Gas-Flüssig-Reaktoren durchgeführt werden (Literatur E.K. Todtenhaupt, Chemie
25 Ing.-Techn. 43 (1971) Seite 337 bis 342). Beispielsweise können Rührkessel mit einem Begasungsrührer oder Gas-

einleitungsdüsen, Blasensäulenreaktoren mit Gasverteilerdüsen oder Fritte, Freistrahlnreaktoren, Strahldüsenreaktoren oder Rohrreaktoren oder Mehrrohrreaktoren mit Gaszuführung durch erweiterte Injektordüsen
5 verwendet werden.

Dabei kann der Reaktor aus den nach dem Stand der Technik bekannten Materialien hergestellt sein, z.B. aus Metall, einer keramischen Masse, Glas oder Quarz; vorteilhaft werden Reaktoren aus Metall verwendet,
10 die mit einem anorganischen oder organischen chemisch inerten Material ausgekleidet, z.B. teflonisiert oder emailliert sind.

Somit kann das erfindungsgemäße Verfahren z.B. in einen Autoklaven mit Rührwerk unter Einblasen des Sauerstoffs oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches in die flüssige Phase durchgeführt werden. Vorteilhaft kann
15 man auch bei diskontinuierlicher Durchführung Sauerstoff kontinuierlich zuführen und den nicht verbrauchten Überschuss gegebenenfalls im Kreis in den
20 Reaktor zurückführen.

Die Volumengeschwindigkeit des Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Gasgemisches ist nicht kritisch, sie kann in weiten Grenzen variiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann jedoch auch vorteilhaft kontinuierlich durchgeführt werden.
25

Dabei können übliche Reaktoren (Literatur P.Grassmann: Physikalische Grundlagen der Verfahrenstechnik 2. Aufl. Sauerländer Aarau 1971) in bekannter Weise nach dem Gleichstrom- oder Gegenstromprinzip betrieben werden. Die Flüssigkeits- und Gasströme können dabei in weiten Grenzen variiert werden, beispielsweise so, daß man Reaktionszeiten von 0,1 bis 20 Stunden erzielt.

Zur Erreichung einer hohen Selektivität und Ausbeute des o-Nitrobenzaldehyd kann es vorteilhaft sein, die Reaktion so zu führen, daß nur ein partieller Umsatz erzielt wird; das kann beispielsweise durch entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen, zum Beispiel Druck und Temperatur, Zeit, Zusammensetzung der flüssigen (o-Nitrostyrol/Lösungsmittel/ gegebenenfalls Katalysatorart und -menge) oder Gasphase (Sauerstoff/Inertgas), in bekannter Weise erreicht werden.

Bei teilweiser oder vollständiger kontinuierlicher Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann neben der Zusammensetzung der beiden Phasen auch ihre Volumengeschwindigkeit jeweils variiert werden.

Wird bei erhöhter Temperatur gearbeitet, dann kann es zweckmäßig sein, das zugeführte o-Nitrostyrol oder das Sauerstoff enthaltende Gas oder beide vorzuheizen. Die Zuführung des o-Nitrostyrols und des Sauerstoff-Gases zum Reaktor und gegebenenfalls ihre Aufheizung kann auf verschiedene Weise vorgenommen werden, beispielsweise getrennt in einem Wärmeaustauscher.

Gegebenenfalls kann der Katalysator dem o-Nitrostyrol vor oder nach der Aufheizung zugefügt werden und ebenso dem o-Nitrostyrol, dem Lösungsmittel oder erst deren Gemisch.

- 5 Ebenso kann das o-Nitrostyrol nach dem erfindungsge-
mäßen Verfahren bereits vor der Aufheizung in einem
gegebenenfalls verwendeten Lösungsmittel gelöst werden;
es kann aber auch das Lösungsmittel allein aufgeheizt
und das o-Nitrostyrol erst anschließend im Lösungsmittel
10 gelöst werden, wie auch o-Nitrostyrol und Lösungs-
mittel gelöst werden, wie auch o-Nitrostyrol und
Lösungsmittel getrennt aufgeheizt und dann vermischt
und schließlich das aufgeheizte o-Nitrostyrol mit nicht
aufgeheiztem Lösungsmittel vermischt werden kann.
15 Selbstverständlich können o-Nitrostyrol und Lösungsmittel
auch getrennt in entsprechendem Verhältnis in den
Reaktor eingeführt werden.

- Das den Reaktor verlassende Gasgemisch kann insbesondere
bei Verwendung eines Sauerstoff und Inertgas ent-
20 haltenden Gasgemisches als Kreisgas wieder in den Reaktor
zurückgeführt werden, wobei zweckmäßigerweise der ver-
brauchte Sauerstoffanteil als Frischgas, insbesondere
in Form reinen Sauerstoffs vorher wieder zugesetzt wird.
Man erhält dann einen geschlossenen Gas-Kreislauf,
25 wobei sich Inertgase und gegebenenfalls gasförmige Neben-
produkte der Reaktion im Kreisgas anreichern. Durch
kontinuierliche oder diskontinuierliche Seitenstroment-
nahme kann ein zu hohes Ansteigen dieser Gase im Kreis-

gas verhindert und ihr Anteil konstant gehalten werden.
Die Menge des als Seitenstrom abgeführten Abgases wird
dabei zweckmäßigerweise in bekannter Weise durch
frisches Inertgas ersetzt.

- 5 Auch die flüssige Phase kann im Kreislauf gehalten
werden. Dazu werden nach Erreichen des gewünschten
Umsatzgrades von der aus dem Reaktor ausströmenden
flüssigen Phase das Oxydationsprodukt in bekannter Weise
z.B. durch Destillation abgetrennt und das nicht um-
10 gesetzte o-Nitrostyrol in den Reaktor zurückgeführt,
vorteilhaft nach Ergänzung der entnommenen Menge des
Oxydationsproduktes durch Ausgangsmaterial; selbst-
verständlich kann man sowohl den gesamten Kreisstrom
als auch nur einen als Seitenstrom geführten Teilstrom
15 dieser Aufarbeitung und Abtrennung der Reaktionsprodukte
unterwerfen.

- Je nach Art der Aufarbeitung und Abtrennung verbleibt
der gesamte oder ein Teil des gegebenenfalls verwendeten
Katalysators entweder in dem in die Reaktion rückge-
20 führten Strom nicht umgesetzten o-Nitrostyrol oder er
wird mit dem erhaltenen Oxydationsprodukt aus diesem
Strom entfernt. Je nach dem wird daher dem in den Reaktor
zurückgeführten Ausgangsmaterial die entsprechende Menge
Katalysator zugesetzt, um die Konzentration des Kataly-
25 sators in der im Reaktor befindlichen flüssigen Phase
konstant zu halten. Selbstverständlich kann die erforder-
liche Menge Katalysator auch wie erwähnt getrennt in
den Reaktor eindosiert werden.

- Nach Ende der Oxydation enthält die flüssige Phase das
30 Oxydationsprodukt, das je nach der gewählten Oxydations-

temperatur bereits der gewünschte o-Nitrobenzaldehyd ist oder noch in das gewünschte Reaktionsprodukt durch thermische Zersetzung umgewandelt werden muß.

5 Die erfindungsgemäße thermische Zersetzung wird durch Erhitzen des Oxydationsproduktes auf Temperaturen über 100°C, insbesondere zwischen 100 und 300°C, durchgeführt.

10 Erfindungsgemäß zersetzt man das o-Nitrostyrolperoxid als Oxydationsprodukt im Gemisch mit einem inerten Verdünnungsmittel, z.B. o-Dichlorbenzol wobei der Anteil an Verdünnungsmittel vorteilhaft wenigstens 5 bis 80 Gew.-% der in die Oxydation eingesetzten flüssigen Phase beträgt. Die thermische Zersetzung kann bei Normal-, erhöhtem oder vermindertem Druck erfolgen. Als Ver-
15 dünnungsmittel kommen neben dem erwähnten o-Dichlorbenzol auch andere inerte Lösungsmittel in Frage, z.B. die bereits für die Oxydation beschriebenen, ferner Diphenyl, Terphenyl, Triisopropylbenzol, Diphenyläther.

20 Man kann als inertes Lösungsmittel das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel oder nicht umgesetztes o-Nitrostyrol verwenden.

Es wird im allgemeinen die gesamte, nach der Oxidation erhaltene flüssige Phase thermisch zersetzt.

25 Man kann aber auch vor der thermischen Zersetzung nach Zusatz eines höher siedenden inerten Verdünnungsmittels zunächst das gegebenenfalls verwendete Lösungsmittel

und/oder nicht umgesetzte o-Nitrostyrol unterhalb der Zersetzungstemperatur bei vermindertem oder gegebenenfalls Normaldruck abdestillieren.

5 Das o-Nitrostyrolperoxid (Oxidationsprodukt) kann durch Zugabe von Fällungsmittel z.B. Methanol, Xylol, zum Oxidationsgemisch (nicht umgesetztes o-Nitrostyrol und Oxidationsprodukt) in fester Form gefällt werden. Die Konzentration des Fällungsmittels kann in weiten Grenzen variiert werden, beispielsweise kann die Menge des
10 Methanols das 0,5 bis Zehnfache des Oxidationsgemisches betragen. Das gefällte, feste Peroxid kann an sich in bekannter Weise, durch Filtration oder Dekantieren, isoliert werden.

15 Die weitere Aufarbeitung des erhaltenen Gemisches, d.h. Abtrennung des nicht umgesetzten o-Nitrostyrols gegebenenfalls zugesetzten Verdünnungsmittels und gegebenenfalls des Katalysators sowie Reinigung des gewünschten Endproduktes kann in an sich bekannter Weise, z.B. durch Destillation erfolgen.

20 Nach einer besonderen Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die nach Beendigung der Oxidation erhaltene flüssige Oxidationsmischung unmittelbar der Spaltung unterworfen, in dem man die Mischung kurzzeitig, beispielsweise 0,1 sec. bis 20 Minuten lang unter Rückfluß, beispielsweise auf eine Temperatur von 100 bis 300°C, erhitzt.

25 Diese Variante ist besonders zweckmäßig, wenn die Reaktion nicht bis zum vollständigen Umsatz durchgeführt wurde. Man erhält auf diese Weise mit o-Nitrostyrol als Ausgangs-

verbindung o-Nitrobenzaldehyd in o-Nitrostyrol gelöst.
Das so erhaltene Gemisch von Endprodukt, Ausgangsver-
bindung und gegebenenfalls Katalysator kann dann in
bekannter Weise z.B. durch Destillation getrennt werden
5 und das nicht umgesetzte o-Nitrostyrol in die Reak-
tion zurückgeführt werden.

Nach einer weiteren vorteilhaften Variante des erfindungs-
gemäßen Verfahrens wird dem erhaltenen Oxydationsge-
misch ein inertes hochsiedendes Verdünnungsmittel,
10 z.B. Terphenyl in einer solchen Menge zugegeben, daß
seine Konzentration anschließend etwa 5 bis 80 Gew.-%
beträgt und das erhaltene Gemisch wird anschließend
destilliert, gegebenenfalls unter vermindertem Druck.
Dabei erhält man als niedrig-siedende Fraktion nicht
15 umgesetztes Ausgangsmaterial, das in die Reaktion zu-
rückgeführt werden kann. Anschließend kann das verblei-
bende Gemisch von Verdünnungsmittel, Oxydationsprodukt
und gegebenenfalls Katalysator zur Umwandlung in das
gewünschte Endprodukt wie vorstehend beschrieben, z.B.
20 kurzzeitig erhitzt und dann destilliert und aufgetrennt
werden.

Selbstverständlich kann das verwendete Verdünnungsmittel,
gegebenenfalls nach zusätzlicher Reinigung, erneut ver-
wendet werden.

25 Es wurde weiter gefunden, daß die Oxidation des o-Nitro-
styrols besonders vorteilhaft durch Initiator-Radikale
(Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 14. Band

(1963), Seiten 559, 560), d.h., in Gegenwart von Radikalbildnern, in Gang gesetzt werden kann. Radikalbildner, d.h. Verbindungen, die besonders leicht Initiator-Radikale, z.B. durch thermische Dissoziation (l.c. Seite 555) bilden, sind bekannt. Beispielsweise
5 seien genannt:

Hydroperoxide wie Cumol-, Isopropylcumol-, Butylcumolhydroperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cyclohexylhydroperoxid, Benzylhydroperoxid, Cyclohexenylhydroperoxid;
10 Peroxide wie Di-tert.-butylperoxid, Dibenzylperoxid, Diazetyl-peroxid, Dicumyl-peroxid, Bis-trichlor-acetylperoxid; Persäuren und ihre Salze und Derivate wie Perbenzoesäure-tert.-butylester, Kaliumpersulfat; und
15 Azo-bis-isobutyronitril, Tetraphenylhydrazin, Diphenylstickstoffoxid; (s. l.c., Seiten 554 bis 560).

Im allgemeinen werden die Verbindungen, die Initiator-Radikale bilden können, in Lösung eingesetzt, beispielsweise gelöst in Benzol.

Vorteilhaft können sie auch in dem flüssigen o-Nitrostyrol oder dessen Lösung gelöst eingesetzt werden. Im
20 allgemeinen werden sie im Molverhältnis 1 : 10 bis 1 : 50 000, vorzugsweise 1 : 20 bis 1 : 1000, Mole eingesetztes o-Nitrostyrols verwendet.

Vorteilhaft kann man anstelle des Zusatzes von Initiator-Radikale bildenden Verbindungen auch so verfahren, daß
25 man das eingesetzte o-Nitrostyrol gegebenenfalls zu-

sammen mit dem Katalysator und dem Lösungsmittel, mit Sauerstoff in entsprechender Menge in Verbindung bringt, d.h. zu Beginn der Oxydation nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und kurzzeitig auf eine
5 über dem erfindungsgemäßen Verfahren und kurzzeitig auf eine über der gewählten Reaktionstemperatur liegende Temperatur erhitzt. Beispielsweise kann man etwa 1 bis 15, bevorzugt etwa 5 bis 10, Minuten lang auf eine Temperatur erhitzen, die etwa 20 bis 80°C über der
10 vorgesehenen Reaktionstemperatur liegt. Anschließend wird auf die gewählte Reaktionstemperatur abgekühlt und die Reaktion wie vorstehend beschrieben durchgeführt.

Ein Zusatz von Initiator-Radikale bildenden Verbindungen
15 ist dann nicht erforderlich.

Das nach dieser Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellte Oxidationsprodukt kann für einen weiteren Einsatz in gleicher Weise wie Initiator-Radikale bildende Verbindungen eingesetzt werden. Es kann zu
20 diesem Zweck auch über längere Zeit, vorteilhaft unter Kühlung, z.B. bei -4°C aufbewahrt werden.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird beispielsweise wie folgt gearbeitet:

25 In einem Gas-Flüssig-Reaktor, beispielsweise einer Blasensäule als Gegenströmer wird o-Nitrostyrol dem gegebenenfalls der gewählte Katalysator und gegebenenfalls

eine Initiator-Radikale bildende Verbindung zugesetzt ist, und mit Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltendes Gasgemisch gegebenenfalls nach Vorerhitzung, unter feiner Verteilung in engen Kontakt gebracht. Bei gewähltem Druck, beispielsweise von 10 bis 100 bar, werden die Strömungsgeschwindigkeiten der Gas- und Flüssigphase so eingestellt, daß sich Reaktionszeiten von etwa 0,25 bis etwa 10 Stunden ergeben, und der Reaktor dann auf eine Temperatur beispielsweise von 50 - 100°C erhitzt, und die Oxydation durchgeführt, wobei im weiteren Verlauf nach jeder der vorstehend beschriebenen Varianten verfahren werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat gegenüber dem Stand der Technik den Vorteil, daß o-Nitrobenzaldehyd in einfacher Weise in großen Mengen kontinuierlich oder diskontinuierlich mit hoher Selektivität hergestellt werden kann. Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist einfach, weil alle Reaktionsparameter in weiten Grenzen variabel sind. Alle im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Ausgangs- und Hilfsstoffe sowie das Reaktionsprodukt sind praktisch nicht aggressiv, so daß keine Materialprobe für Leitungen und Behälter auftreten. Ferner läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren ohne Anfall von Abwasser durchführen, und evtl. anfallende Nebenprodukte lassen sich leicht abtrennen, so daß keine Umweltprobleme entstehen.

Die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist überraschend, da bekannt ist, daß sich o-Nitrobenzaldehyd bei den Temperaturen des Verfahrens explosionsartig zersetzt (J.Am. Soc. 87, 3531 bis 3532 (1965)). Über-

raschenderweise gelingt es jedoch nach dem erfindungs-
gemäßen Verfahren o-Nitrobenzaldehyd mit großen Ausbeuten
und hohen Reinheiten herzustellen.

5 Der o-Nitrobenzaldehyd kann z.B. als Zwischenprodukt
für Arzneimittel verwendet werden (DT 1 670 827).

Bei Durchführung der nachstehenden Beispiele wurden
durch gaschromatographische, infrarot-, kernresonanz-
und massenspektroskopische Analyse die Identität von
o-Nitrobenzaldehyd sichergestellt.

10 Die in den nachstehenden Beispielen angegebenen Prozent-
zahlen für Umsatz und Selektivität wurden, soweit nicht
anders angegeben, aus den Werten der gaschromatographischen
Analyse nach der Methode des inneren Standards ermittelt.

Dabei sind Umsatz und Selektivität wie folgt definiert:

15
$$\% \text{ Umsatz} = \frac{\text{Mol umgesetztes o-Nitrostyrol}}{\text{Mol eingesetztes o-Nitrostyrol}} \cdot 100$$

20
$$\% \text{ Selektivität} = \frac{\text{Mol gebildetes o-Nitrobenzaldehyd}}{\text{Mol umgesetztes o-Nitrostyrol}} \cdot 100$$

Beispiel 1

22

Apparatur:

In den nachstehenden Beispielen wurde ein V4A Rührautoklav mit einem Volumen von etwa 100 ml verwendet, der mit Hilfe eines regelbaren Thermostaten erhitzt, abgekühlt und auf konstanter Temperatur gehalten werden konnte. Über eine Gaszuführung und Ableitung konnte ein auf eine bestimmte regelbare Volumengeschwindigkeit eingestellter Gasstrom in den Autoklaven eingeblasen werden, der in einem Vorerhitzer auf eine bestimmte Temperatur aufgeheizt werden konnte; durch entsprechende Drosselung der Gasabführung konnte ferner im Autoklaven ein bestimmter regelbarer Druck aufrechterhalten werden. Die Drehzahl des Rührers gestattete eine intensive, feine Verteilung des Gases in dem flüssigen Inhalt des Autoklaven.

Sauerstoff, der auf 50°C vorerwärmt war, wurde mit einer Volumengeschwindigkeit von 5 Nl/h in den Autoklaven eingeblasen. Dagegen wurde die Temperatur des Autoklaveninhalts und der Sauerstoffdruck auf jeweils verschiedene Werte eingestellt, die in den nachstehenden Beispielen angegeben sind.

In den vorstehend beschriebenen Autoklaven wurden 30 g o-Nitrostyrol mit einem Gehalt von 2 Gew.% Azodiisobuttersäurenitril eingefüllt und Sauerstoff bei einem Druck von 20 bar durchgeleitet. Der Autoklaveninhalt wurde auf 60°C erhitzt und während der Reaktionszeit von 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Nach Abbrechen der Sauerstoffzufuhr und Abkühlen wurden 25 g des flüssigen Autoklaveninhaltes (Oxidationsgemisch) mit 100 g Methanol versetzt. Somit wurde das gebildete Peroxid gefällt.

Alsdann wurde das feste Peroxid abfiltriert, mit Methanol gewaschen und in einem Vacuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 7,8 g festes Peroxid erhalten. Das nichtumgesetzte o-Nitrostyrol wurde zur weiteren Oxidation verwendet. Das Peroxid wurde dann in 10 g o-Dichlorbenzol gelöst und der pyrolytischen Zersetzung unterworfen. Dazu wurde die erhaltene Lösung bei einer Ölbadtemperatur von 140°C 50 sec lang unter Stickstoff erhitzt. Zurück bleibt reiner o-Nitrobenzaldehyd, der durch GC- und IR - Spektroskopie im Vergleich mit authentischem Material identifiziert wurde.

Die Pyrolyse kann sich auch im Einspritzblock des Gaschromatographen abspielen. Somit hat man eine Möglichkeit zur schnellen und quantitativen Analyse des Oxidationsgemisches. Nach gaschromatographischer Analyse mit der Methode des inneren Standardes betrug der Umsatz 28,3% und die Selektivität 63,8%. Der Einspritzblock hatte eine Temperatur von 250°C.

Beispiel 2

In den vorstehend beschriebenen Autoklaven wurden 30 g o-Nitrostyrol mit einem Gehalt von 0,05 Gew. % Azodiisobuttersäurenitril eingefüllt und Luft mit einer Volumengeschwindigkeit von 17 Nl/h durchgeleitet. Der Druck betrug 30 bar. Die Oxidation wurde bei 70°C ausgeführt. Das nach 2 Stunden erhaltene Reaktionsgemisch wurde bei einer Ölbadtemperatur von 170°C 30 sec lang unter Stickstoff erhitzt. Es wurde eine Lösung erhalten, die nach GC- und IR-Analyse aus nichtumgesetztem o-Nitrostyrol und o-Nitrobenzaldehyd bestand. Die Lösung kann destillativ aufgetrennt werden. Nach GC-Analyse wurde der Umsatz zu 24,4% und die Selektivität zu 67,9 % berechnet.

Beispiel 3

24

Es wurde in der vorstehend beschriebenen Apparatur 30 g o-Nitrostyrol bei 110°C und Normaldruck mit Sauerstoff unter Rühren oxidiert.

- 5 Nach 2 Stunden waren 2,7 g o-Nitrobenzaldehyd gebildet worden. Durch IR-spektroskopische Analyse wurde sichergestellt, daß o-Nitrobenzaldehyd als direktes Oxydationsprodukt gebildet worden war. Die quantitative Bestimmung konnte nach Eichung IR-spektroskopisch vorgenommen werden.

10 Beispiel 4 bis 10

- In den vorstehend beschriebenen Rührautoklaven wurden jeweils 30 g o-Nitrostyrol, ggf. mit Radikalbildnern eingefüllt und bei den in nachstehender Tabelle angegebenen Temperaturen Luft- oder Sauerstoffdrucken die angegebene
- 15 Zeit lang oxidiert. Das erhaltene Oxydationsgemisch wurde anschließend gaschromatographisch analysiert.

Die nach der gaschromatographischen Analyse berechneten Umsätze und Selektivitäten sind ebenfalls in nachstehender Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

Le A 18 697

Beispiel Nr.	Temperatur °C	Oxidationsmittel	Druck bar	Zeit h	Radikalbildner Gew. %	Umsatz %	Selektivität %
4	60	Sauerstoff	5	2	1% Azodiisobutter- säurenitril	19,5	61,3
5	65	Sauerstoff	15	2,5	2% Dicumylperoxid	10,3	48,6
6	65	Sauerstoff	15	2,5	0,5% tert.-Butylhydro-8,9 peroxid	50,7	50,7
7	60	Luft	35	2	—	5,2	70,6
8	80	Luft	30	2	—	16,8	71,9
9	80	Sauerstoff	5	0,5	—	7,1	70,2
10 +	60	Luft	10	3	0,1 Azodiisobutter- säurenitril	17,8	60,4

2805402

+ o-Nitrostyrol wurde mit 8 Gew. % o-Dichlorbenzol eingesetzt

909833/0090

Beispiel 11

In die gleiche Apparatur wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 30 g o-Nitrostyrol eingesetzt und die Temperatur der Heizflüssigkeit wurde 10 Minuten lang auf 90°C gehalten. Anschließend wurde ihre Temperatur auf 70°C
5 gesenkt und die Oxidation 2 Stunden lang bei dieser Temperatur durchgeführt. Als Oxidationsmittel wurde Luft verwendet. Es wurde ein Umsatz von 12,3% und eine Selektivität von 64,4% erzielt.

10 Beispiele 12 bis 28

In den vorstehend beschriebenen Rührautoklaven wurden jeweils 30 g o-Nitrostyrol mit einem Gehalt des in der nachstehenden Tabelle II angegebenen Katalysators, der dem ebenfalls angegebenen Metallgehalt in ppm entsprach, und
15 ggf. des Radikalbildners und Lösungsmittels eingefüllt und bei den in nachstehender Tabelle angegebenen Temperaturen und Drucken mit Luft oder Sauerstoff die angegebene Zeit lang oxidiert. Anschließend wurde das Reaktionsprodukt gaschromatographisch analysiert.

20 Die nach der gaschromatographischen Analyse berechneten Umsätze und Selektivitäten sind ebenfalls in nachstehender Tabelle II angegeben.

Tabelle 2

Le A 18 697

Beispiel	Katalysator	ppm Metall	Temperatur °C	Oxidationsmittel Druck/bar	Zeit h	Umsatz %	Selektivität %
+ 12	Kobalt (III)-acetylacetonat	20 ppm Co	80	Luft, 30 bar	2	20,1	80,2
13	Kobalt(III)-acetylacetonat	20 ppm Co	80	Luft, 40 bar	1	21,4	81,3
+ 14	Kobalt(II)-acetylacetonat	20 ppm Co	60	Sauerstoff, 30 bar	2	16,2	71,7
15	Molybdänylacetylacetonat	15 ppm Mo	80	Luft, 20 bar	2	14,6	72,0
16	Nickel(II)-2-äthylhexanat	200 ppm Ni	75	Sauerstoff, 5 bar	3	25,1	76,2
17	Tris(triphenylphosphin)-rhodium (I)-chlorid	20 ppm Rh	80	Luft, 30 bar	2	21,4	76,3
+++ 18	Nickel(II)-acetylacetonat	20 ppm Ni	80	Luft, 5 bar	2	17,5	70,6
19	Vanadium(IV)-oxid-acetylacetonat	20 ppm V	80	Luft, 30 bar	2	17,2	75,0
20	Mangan(II)-äthylhexanat	200 ppm Mn	80	Luft, 30 bar	2	11,6	65,7
21	Chrom(III)-äthylhexanat	20 ppm Cr	80	Luft, 30 bar	2	18,8	75,4
22	Palladiumacetat	20 ppm Pd	80	Sauerstoff, 10 bar	1	13,7	61,3
23	Eisen(III)-acetylacetonat	20 ppm Fe	80	Luft, 30 bar	2	13,3	71,1
24	Kupfer(II)-acetylacetonat	200 ppm Cu	65	Sauerstoff, 30 bar	3	8,5	65,3
25	Cer(III)-acetylacetonat	10 ppm Ce	80	Luft, 30 bar	2	17,7	73,3
26	Uranylacetat	20 ppm U	80	Luft, 30 bar	0,5	8,7	70,6

2805402

909833/0090

Fortsetzung von Tabelle 2

Beispiel	Katalysator	ppm Metall	Temperatur °C	Oxidationsmittel Druck/bar	Zeit h	Umsatz %	Selektivität %
27	Kobalt(II)-bromid	20 ppm Co	80	Luft, 30 bar	2	21,4	77,5
28	Titan(IV)-oxid-acetylacetonat	50 ppm Ti	80	Luft, 30 bar	2	12,6	68,4

+ o-Nitrostyrol wurde mit Wasser bei 20°C gesättigt und eingesetzt

++ o-Nitrostyrol wurde mit 2 Gew. % Azodizobuttersäurenitril eingesetzt

+++ o-Nitrostyrol wurde mit 4 Gew. % Benzol eingesetzt

- 86 -
28

2805402